

(54) COATING COMPOSITION AND COATING FILM

- (11) 3-192172 (A) (43) 22.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-333419 (22) 22.12.1989
 (71) DAICEL CHEM IND LTD (72) MASAHIRO ASAMI(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C09D133/04, C08L33/04

PURPOSE: To prepare a coating compsn. which can be directly applied to a film and gives a coating film excellent in the transparency and resistance to steam whitening by mixing an aq. soln. of an acrylic resin or an aq. dispersion of fine particles of the acrylic resin with an aq. dispersion of an acrylic resin contg. a conductive copolymer.

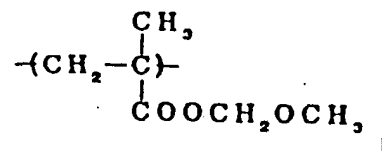
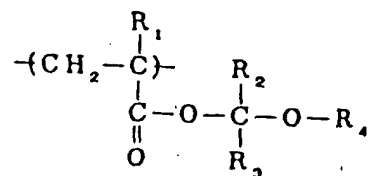
CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by mixing: 5-50wt.% (solid basis) compsn. comprising an aq. soln. of a copolymer or an aq. dispersion of particles (with diameters of 0.1 μ m or lower) of the copolymer which comprises an α,β -unsatd. carboxylic acid, an alkyl (meth)acrylate, and a vinylic monomer as needed and has an acid value of 10-200 and in which at least 30% of carboxyl groups are converted into a salt; with 95-50wt.% (solid basis) aq. dispersion comprising 0.5-20 pts.wt. monomer mixture consisting of a conductive vinylic monomer having a sulfonic acid (salt) group and a vinylic monomer copolymerizable therewith and 100 pts.wt. monomer mixture consisting of an α,β -unsatd. carboxylic acid, an alkyl (meth)acrylate, and a vinylic monomer.

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN THEREWITH

- (11) 3-192173 (A) (43) 22.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-329608 (22) 21.12.1989
 (71) TOYO GOSEI KOGYO K.K. (72) KEIICHI HAYASHI(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C09D133/08, C08L33/08, C09D5/00, G03F7/004, G03F7/039

PURPOSE: To prepare the title compsn. having a high sensitivity, a wide tolerance in development, and an excellent long-term stability by compounding a compd. generating an acid when exposed to a radiation and a high-molecular compd. having a specific structural unit.

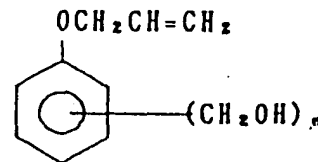
CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by compounding a compd. generating an acid when exposed to a radiation (e.g. an onium halide or BF₄⁻ salt) and a high-molecular compd. having a structural unit of formula I (wherein R₁ is H or CH₃; R₂ and R₃ are each H, lower alkyl, aryl, or aralkyl; and R₄ is lower alkyl, aryl, or aralkyl) (e.g. a high-molecular compd. having a structural unit of formula II). The compsn., having a high sensitivity, a wide tolerance in development, and an excellent long-term stability, is applied to a substrate board and dried to give a radiation-sensitive resin layer, which is exposed to a radiation in accordance with a desired pattern, heated at 50-180°C, and developed with a developing soln. to form the pattern.

**(54) WATER-BASED COATING RESIN COMPOSITION**

- (11) 3-192174 (A) (43) 22.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-329481 (22) 21.12.1989
 (71) DAINIPPON INK & CHEM INC (72) REIJI TAKEHARA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C09D163/00, C08G59/14, C08L33/04, C08L63/00, C09D151/08, C09D163/00

PURPOSE: To prepare the title compsn. excellent in the adhesion to a metallic material and capable of forming an excellent coating film as a can inside coating material by dispersing a resin mixture contg. a carboxylated resin compsn. and a specific compd. in an aq. medium.

CONSTITUTION: A carboxylated resin compsn. obtd. by copolymerizing a vinylic monomer mixture contg. a carboxylated vinylic monomer (e.g. (meth)acrylic acid) in the presence of an epoxy resin is mixed with a compd. of the formula (wherein (n) is 1-3). The obtd. resin mixture is dispersed in an aq. medium to give the title compsn. which is excellent in the adhesion to a metallic material and used for coating a plate material for producing a blanked or drawn can and for coating the can inside. The coating film obtd. from the compsn. has an excellent resistance to hot water, shows little dissolution of water-solubles from the coating film into the can contents, and thus is excellent in the food hygiene and flavour-keeping properties.



⑬ Int. Cl.⁵C 09 D 133/08
C 08 L 33/08

識別記号

PDR
LHU
LHV

庁内整理番号

8016-4 J
8016-4 J
8016-4 J ※

⑭ 公開 平成3年(1991)8月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全19頁)

⑮ 発明の名称 感放射線樹脂組成物及び該感放射線樹脂組成物を用いたパターン形成方法

⑯ 特 願 平1-329608

⑰ 出 願 平1(1989)12月21日

⑱ 発 明 者 林 敬 一 千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成工業株式会社感光材研究所内

⑲ 発 明 者 倉 田 信 幸 千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成工業株式会社感光材研究所内

⑳ 発 明 者 菊 地 英 夫 千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成工業株式会社感光材研究所内

㉑ 出 願 人 東洋合成工業株式会社 千葉県市川市上妙典1603番地

㉒ 代 理 人 弁理士 光石 英俊 外1名

最終頁に続く

明 細 書

2) ① (a)放射線の照射により酸を発生する化合物と、(b)下記一般式(I)

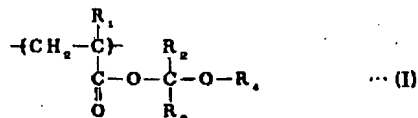
1. 発明の名称

感放射線樹脂組成物及び該感放射線樹脂組成物を用いたパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

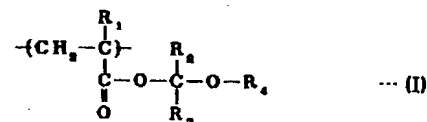
1) (a)放射線の照射により酸を発生する化合物と、

(b)下記一般式(I)



(式中、 R_1 は水素又はメチル基を表わし、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わし、 R_4 は低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わす。)

で表わされる構造単位を有する高分子化合物とを含有することを特徴とする感放射線樹脂組成物。



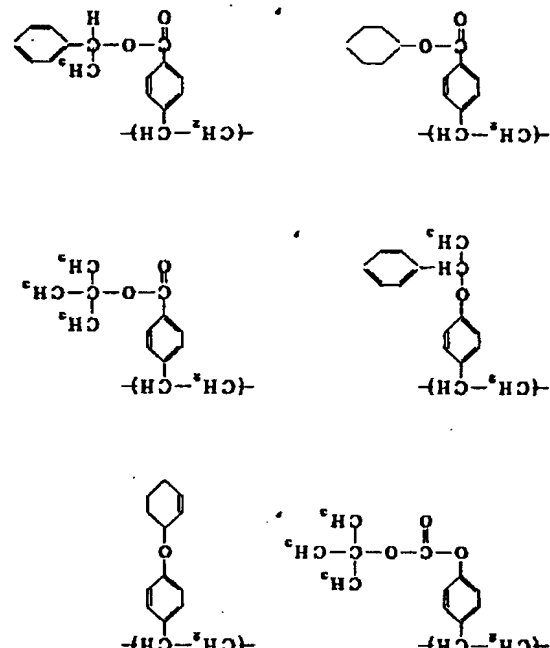
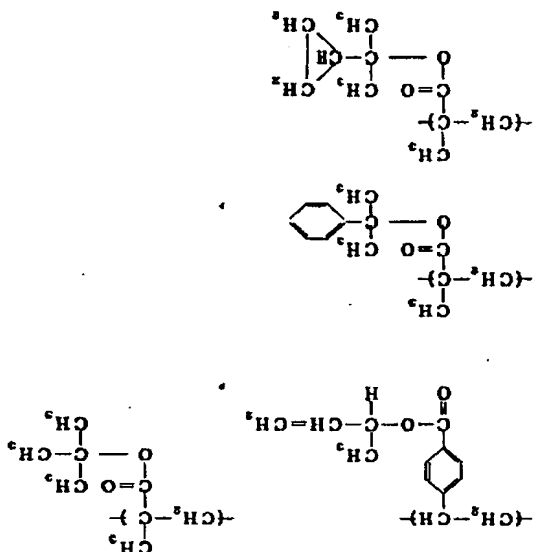
(式中、 R_1 は水素又はメチル基を表わし、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わし、 R_4 は低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わす。)

で表わされる構造単位を有する高分子化合物とを含有する感放射線樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥して感放射線樹脂層を形成し、

- ② 該感放射線樹脂層に所定のパターンに従って放射線を照射し、
- ③ 照射済みの上記感放射線樹脂層を約50℃～180℃の範囲で加熱し、
- ④ 次に、上記感放射線樹脂層を現像液で現像する

述した化学増幅レキストは、ナトリウム、①経時安定性がないので長期に保存することができない、露光後の経時安定性が

<発明が解決しようとする課題>



従来の技術
従来より、例えば可視光線、X線及び電子線等の放射線を用いる感光樹脂組成物の感光化合物として、例えばナトリウム、①経時安定性がないので長期に保存することができない、露光後の経時安定性が

用いたバターン形成方法に関する。

本発明は例えば平版印刷版、多色印刷版の校正、カラーズオキアあるいは液態カラーTV等を用いるカラーフィルム、IC用露光及びバタムの製造に適用する新規な感光樹脂組成物及び感光樹脂組成物を

<産業上の利用分野>

本発明の詳細な説明

バターン形成方法。

ことを特徴とする感光樹脂組成物を用い

悪いので現像までの期間に感度特性等が変動する、③感度がいまだに不十分であるなどという諸問題を有している。

本発明は以上述べた事情に鑑み、高感度を有すると共に現像時の現像許容性が広く且つ経時安定性に優れた新規な感放射線樹脂組成物及び該感放射線樹脂組成物を用いたパターン形成方法に関する。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、放射線の照射により酸を発生する化合物及び特定の構造単位を有する高分子化合物を用いることにより、高感度で、現像時の現像許容性が広く、且つ経時安定性が優れた感放射線樹脂組成物が得られることを知見した。

かかる知見に基づく本発明の感放射線樹脂組成物の構成は、

- 1) (a)放射線の照射により酸を発生する化合物と、

(式中、 R_1 は水素又はメチル基を表わし、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わし、 R_4 は低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わす。)

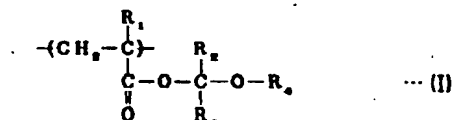
で表わされる構造単位を有する高分子化合物とを含有する感放射線樹脂組成物を基板に塗布、乾燥して感放射線樹脂層を形成し、

- ① 該感放射線樹脂層に所定のパターンに従って放射線を照射し、
- ② 照射済みの上記感放射線樹脂層を約50℃～180℃の範囲で加熱し、
- ③ 次いで、上記感放射線樹脂層を現像液で現像する

ことを特徴とする。

本発明は、前記の一般式(II)の構造単位を有する高分子化合物を用いることで驚くべきことに、前記課題を解決できることを見出し

(b)下記一般式(II)

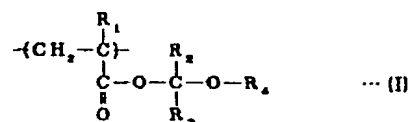


(式中、 R_1 は水素又はメチル基を表わし、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わし、 R_4 は低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わす。)

で表わされる構造単位を有する高分子化合物とを含有することを特徴とする。

また、一方の本発明にかかる感放射線樹脂組成物を用いたパターン形成方法の構成は、

- 2) ① (a)放射線の照射により酸を発生する化合物と、(b)下記一般式(II)



たものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の(a)に於ける放射線の照射により酸を発生し得る化合物としては、多くの公知化合物及びそれらの混合物を用いればよく、例えば(i)オウムのハロゲン塩、 BF_3 、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 SiF_4 、 ClO_2 、 CF_3SO_2 などの塩；(ii)有機ハロゲン化合物；(iii)ナフトキノンジアルドスルホン酸化合物及び(ii)感放射線スルホン酸発生化合物などが適当である。

更に詳述すると、(i)オニウム塩としての

- ① アンモニウム塩の例としては、米国特許第4,069,055号明細書及び同第4,069,056号明細書に；
- ② ジアゾニウム塩の例としては、Photogr. Sci. Eng., **18**, 387(1974), J. Macromol. Sci., Chem., **A21**, 1885(1984), 及び Polymer, **21**, 423(1980)に；
- ③ ヨードニウム塩の例としては、Macromolecules, **10**, 1807(1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, P31(1988), 及びヨーロッパ特許第0104,143号明細書に；
- ④ スルホニウム塩の

特開平3-192173(4)

ルトリハロメチルエチル化合物、公報48
— 8621号公報、特開昭58-135426号公報、特
開昭60-105867号公報、特開昭60-239736号公
報に記載のハロメチルトリアル化合物、
Angew. Physik. Chem., 24, 381 (1918), J. Phys.
Chem., 66, 2449 (1962), 特開昭54-74728号公報、
特開昭55-77742号公報、特開昭58-148784号公
報、特開昭60-3628号公報、特開昭60-136539
号公報、特開昭60-238473号公報に記載のハロ
メチルオキサリゾール化合物などを挙げる
ことができる。同チアトリキノリッド化合物
物としては例えば、1, 2-チアトリキノリッド
ジド(2) — 4-スルホニルチアトリキノリッド
化合物としては、例えば、1, 2-チアトリキノリ
ジド(2) — 4-スルホニルチアトリキノリッド
化合物、Macromolecules, 21, 2001 (1988)、特開昭
64-18143号公報に記載のニトロベンゾアル

が乏しく連鎖反応が起りにくく、また50重
量%を超えても再なる増量効果が期待できな
いからである。

本発明の(ii)に於ける高分子化合物は、その
分子構造中に前記一般式(ii)で表わされる構造
単位を有することが特徴であり、該構造単位
のみの構造し構造を有する単量重合体、ある
いは該構造単位と他のビニル系構造単位1種
とを組合せた共重合体のものが挙げられる。

一般式(ii)中、R₁及びR₂はそれぞれ水素、
メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、
ペンチル基、ヘキシル基などの低級アルキル
基、置換及び非置換アリール基、ベンジル基
などのアリール基、アロキシル基、アリール基、
エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル
基、ヘキシル基などの低級アルキル基、置換
及び非置換アリール基、ベンジル基などのア
ルキル基を要する。本発明の高分子化合物

物において、前記一般式(ii)で表わされる構造

例としては、Polymer J., 17, 73 (1985), Polymer

Sci., 14, 279 (1985), J. Polymer Sci., 17, 977

(1978), J. Org. Chem., 43, 3055 (1978), J. Org.

Chem., 50, 4380 (1985)、特開昭57-18723号公報、

特開昭58-8426号公報、米国特許第4, 780, 013

号公報、米国特許第4, 139, 655号公報、米国特

許第4, 784, 444号公報及びヨーロッパ特許第

0297, 443号公報に；③ホスホニルエーテルの例と

しては、米国特許第4, 069, 055号公報、西第

4, 069, 058号公報及びMacromolecules, 17, 2409

(1984)に；④セレンニルエーテルの例としては

Macromolecules, 10, 1307 (1977)及びJ. Polymer

Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に；①

アルミニウムエーテルの例としては、Proc. Conf. Rad.

Curing ASIA 1478 Tokyo, Oct. (1988)にそれぞ

れ開示されている。

また、(iii)放射線の照射により酸を発生し得

る有機ハロゲン化合物の例としては、①四臭

化炭素、ヨーロッパ特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

公報、米国特許第4, 044, 115号公報、同

単位と組合せて用いられる構造単位としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのエチレン不飽和オレフィン類、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 β -クロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸などの脂肪族カルボン酸類またはその無水物、アクリル酸あるいはメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、アミルエステル、エチルヘキシルエステル、オクチルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、5-ヒドロキシペンチルエステル、トリメチロールプロパンモノエステル、ペンタエリスリトールモノエステル、グリシジルエステル、アリールエステル、ベンジルエステルなどのエステル類、ア

クリル酸あるいはメタクリル酸のアミド、N-メチロールアミド、N-エチルアミド、N-ヘキシルアミド、N-ヒドロキシエチルアミド、N-フェニルアミド、N-エチル-N-フェニルアミドなどのアミド類、エチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを挙げるができる。

本発明の高分子化合物は次のようにして合成される。

例えば、アクリル酸あるいはメタクリル酸のアルカリ金属塩と、

下記一般式(II)



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じものを表す。)

で表わされるクロルメチルエーテル類と反応させるか、

あるいは、

アクリル酸あるいはメタクリル酸と、

下記一般式(III)



(式中、 R_1 及び R_2 は前記と同じものを表す。)

で表わされるビニルエーテル類を酸触媒の存在下に反応させることにより得ることができる単量体を、常法に従って単独重合させるか、あるいは該単量体と他のビニル系単量体の少なくとも1つと共重合させることにより、本発明の一般式(I)の構造単位を有する高分子

化合物を得ることができる。

この際、各単量体の仕込み比は前記一般式(II)で表わされる構造単位の単量体は5モル%以上であることが好ましい。

本発明の感放射線樹脂組成物には、感放射線樹脂層の膜強度あるいは機械性の改善のために、公知の高分子化合物を含有させることができる。かかる高分子化合物としては、例えばノボラック樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、及び天然樹脂等を挙げることができる。

本発明の感放射線樹脂組成物には、必要に応じて、更に染料、可視画像を形成させるためのプリントアウト剤、顔料、可塑剤、シランカップリング剤、界面活性剤及び前記樹脂を発生し得る化合物の酸発生効率を高める増感剤などを含有させることができる。

適宜設定する。

上記照射する放射線は、可視光線、紫外線、X線及び電子線などが使用できる。これらの放射線源としては、例えば蛍光灯、カーボンアーク燈、水銀燈、ケミカルランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、KrF-エキシマーレーザー、XeCl-エキシマーレーザー、ArF-エキシマーレーザー等の可視及び紫外線源、電子ビーム陽極、プラズマ放射及びシンクロトロン放射等のX線源等を挙げることができる。

またエネルギービームによる走査で照射する方法も本発明に使用できる。このようなレーザービームとしては、ヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー及び染料レーザー等のレーザーあるいは熱電子放射銃、電界放射銃等の電子ビームを挙げることができる。

次いで上記感放射線樹脂層を約50℃～

ミン等のアルキルアミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキサイド等の第四級アンモニウム塩、またはピロール、ピペリジン等の環状アミン類などの水溶液を挙げることができる。

また現像液中に必要な応じて他の添加剤、例えば界面活性剤、溶剤、安定剤、少量の有機溶剤等の添加剤を添加することができる。

ネガパターンは現像液として有機溶媒を用いることにより得ることができる。ここで用いられる有機溶媒は共重合体の種類により異なる。

この有機溶媒としては、例えばジクロルメタン、クロロベンゼン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、イソプロパノール、アニソール、酢酸ブチルある

180℃の範囲、好ましくは80℃～150℃の範囲で加熱する。この照射後の熱処理により、放射線が照射された部分で一般式(II)に示される構造単位が、カルボン酸を含む構造単位に変化することが後述の実施例1～4の赤外吸収スペクトルにより示された。

次いで現像液で現像することによりパターンが得られるが、使用する現像液の種類によりポジあるいはネガパターンを得ることができる。

ポジパターンは現像液として、アルカリ性水溶液を使用することにより得られる。

このアルカリ性水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウムアンモニウム等の無機アルカリ、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルア

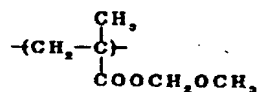
いはこれらの混合溶媒、もしくはこれらとヘキサンなどの混合溶媒を適宜用いることができる。

<実施例>

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(合成例)

合成例1 (高分子化合物Aの合成)



…高分子化合物A

カリウムt-ブトキシド112.2gをテトラヒドロフラン1000ml中に懸濁させた溶液にメタクリル酸88.1gを徐々に滴下してメタクリル酸カリウム塩とする。

次に、メチルクロロメチルエーテル76.5gを加えて、室温で一夜反応させた。この反応混合物を5lの水の中に注ぎ、エーテルで抽出し、エーテル層を水で洗浄した後、無水硫酸

特開平3-192173(B)

窒素ガスを置換した後、80℃で6時間加熱し

た。

この溶液を冷却し、ヘキサメチレン

窒素、生じた白色の沈殿物を析出し、乾燥し

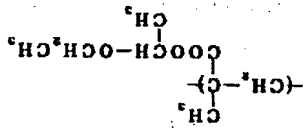
て白色重合体9.3gを得た。

この得られた白色重合体の赤外線吸収スペク

トルを測定し、高分子化合物Aと確認した

(第2図参照)。

合成例2 (高分子化合物Bの合成)



…高分子化合物B

メタクリル酸30.0gとビニルエチルエー

テル50.3gとを、エチレンジクロライド450

mlに溶解させた。この溶液にメタクリルエー

テル0.1gを加えると、発熱と同時に

赤味を呈した。1時間攪拌後、トリエチルア

ミン3mlを加え反応を停止した。

得られた反応混合物を水で洗浄後、無水炭



上記で得られたα-エトキシメタクリル

リル酸1.0gおよびα,α'-アジビスイソブ

チロニトリル0.06gをトルエン10ml中に

溶解し、窒素ガスを置換した後、80℃で6時

間加熱した。

この溶液を冷却し、ヘキサメチレン

窒素、生じた白色の沈殿物を析出し、乾燥し

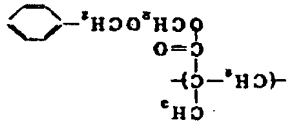
て白色重合体9.0gを得た。

この得られた白色重合体の赤外線吸収スペク

トルを測定し、高分子化合物Bと確認した

(第4図参照)。

合成例3 (高分子化合物Cの合成)



…高分子化合物C

合成例1のメトキシメタクリル酸の

合成において、メチルクロルメチルエーテル

固マシケルアで乾燥した。

次いでエーテルを留去後、減圧蒸留するこ

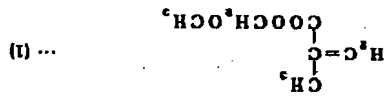
とにより沸点60～65℃/1.0mmHgの液体

12.0gを得た。

この得られた液体は、次のメタクリルア

クにより、下記構造式(1)のメトキシメタ

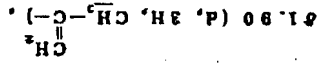
クリル酸と確認された。



…(1)

赤外線吸収スペクトル：第1図参照

核磁気共鳴スペクトル：



δ1.90 (d, 3H, CH₃-C-),

δ3.40 (s, 3H, CH₃-O-),

δ5.24 (s, 2H, -O-CH₂-O-),



δ5.54-6.04 (m, 2H, CH₂=C-),

上記で得られたメトキシメタクリル

酸1.0gおよびα,α'-アジビスイソブチ

ロニトリル0.06gをトルエン10mlに溶解し、

固マシケルアで乾燥した。

次いでエチレンジクロライドを留去後、減圧

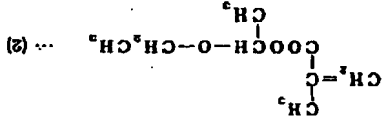
蒸留するとにより沸点50～53℃/1.0

mmHgの液体3.3gを得た。

この得られた液体は、次のメタクリルア

クにより下記構造式(2)のα-エトキシメ

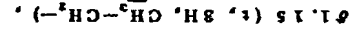
タクリル酸と確認された。



…(2)

赤外線吸収スペクトル：第3図参照

核磁気共鳴スペクトル：



δ1.15 (t, 3H, CH₃-CH₂-),



δ1.85 (d, 3H, -O-CH₂-O-),



δ1.90 (d, 3H, CH₃-C-),



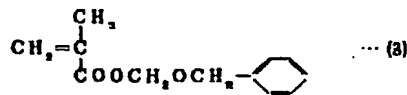
δ3.50 (s, 2H, -O-CH₂-CH₂-),



δ4.70 (q, 1H, -O-CH₂-O-),

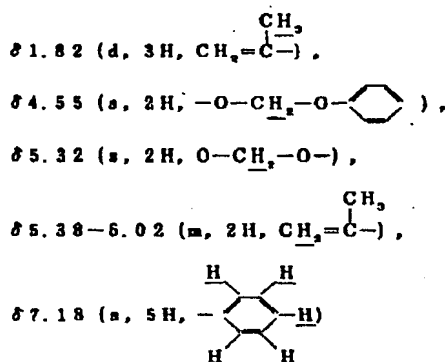
の代りにクロルメチルベンジルエーテル156.6 gを用いることにより、沸点94℃～96℃/4 mm Hgの液体150 gを得た。

この得られた液体は、次のスペクトルデータにより、下記構造式(3)のベンジルオキシメチルメタクリル酸と確認された。



赤外吸収スペクトル：第5図参照

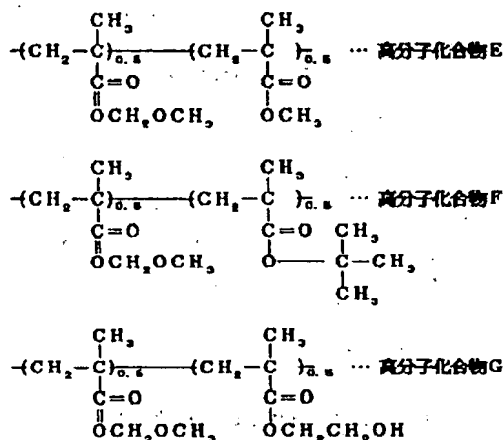
核磁気共鳴スペクトル：



メトキシメチルメタクリル酸 = 52 / 4.8 であった。

また、白色重合体の赤外吸収スペクトルを測定し、高分子化合物Dと確認した(第7図参照)。

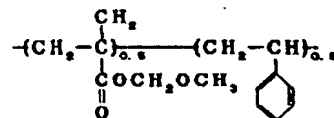
合成例5～7 (高分子化合物E, F, Gの合成)



合成例4と全く同様に操作して上記高分子化合物E, F, Gを合成した。また、これらの赤外吸収スペクトルを第8図(高分子化合物E)

合成例1と全く同様に重合して、得られた重合体の吸収スペクトルを測定し、高分子化合物Cと確認した(第6図参照)。

合成例4 (高分子化合物Dの合成)



--- 高分子化合物D

合成例1で合成したメトキシメチルメタクリル酸5.0 g (0.0385モル)、スチレン4.0 g (0.0385モル)及びα, α'-アゾイソブチロニトリル0.06 gを、トルエン8 mlに溶解し、窒素ガス置換した後、80℃で5時間加熱した。

この反応混合物を冷却後、ジクロルメタン20 mlで希釈し、この溶液をヘキサン500 ml中に注ぎ、生じた白色の沈殿物をろ過し、乾燥して白色重合体5.9 gを得た。

得られた白色重合体の共重合比は酸で加水分解後の酸価より求めたところ、スチレン/

物E), 第9図(高分子化合物F), 第10図(高分子化合物G)にそれぞれ示す。

実施例1～4

下記第1表に示す高分子化合物7.0 g及び感放射線発生剤0.35 gを、ジエチレングリコールジメチルエーテル92.65 gに溶解し、この溶液を0.2 μmのメンブランフィルターでろ過して感放射線樹脂組成物を調製した。

これらの組成物を、乾燥塗布膜厚が1 μmになるようにスピナーを用いて岩塩板に塗布し、85℃で30分乾燥した。

この膜に放射線源として100 W低圧水銀灯(ウレオ電機製UL2-1BQ-W1)を用いて照射した(10 mJ/cm)。

照射した膜を105℃で10分間加熱した。この放射線照射後の加熱前後の樹脂膜のそれぞれの赤外吸収スペクトルを第11図～第14図に示す。図中(a)は加熱前の赤外吸収スペクトルを示し、(b)は加熱後の赤外吸収スペクトルを示す。

り0.35μmのライツレックスのマスター
ーザースタンプを用いたマスター照射によ
る。また、開口数0.37のKRF-エキシマレー

第15図にその特性曲線を示したが、非常
に高感度で露減りがほとんどないことがわ
かる。

この樹脂膜にKRF-エキシマレーザを
照射し、105℃で10分間加熱後、アルカ
リ現像液NMD-3（東京応化製）でライ
ズ現像し（25℃、60秒間）、その後この部
膜の特性曲線を求めた。

感光した。このときの膜厚は1.0μmであ
る。組成物をスピンコートし、85℃で30分
間乾燥した。このときの膜厚は1.0μmであ
る。

実施例8
感光射線樹脂組成物

評価した。
比、比較例として、富士写真フイルム製
のネグ型PS版FPSを用い、現像液として
ネグ型PS版用現像液（富士写真フイルム社
製）を用い、スチックライツの5段目が

となる照射時間を適正照射時間として感度を
評価した。
グレースケールで5段目が完全にクリアー
た。
組成物を用い、25℃で60秒間現像を行な
う。DN-3C（富士写真フイルム製）の2倍希
薄で10分間加熱後、ネグ型PS版用現像液
社製M2）を通して露光照射し、次いで105
0.15μm、21段階、イーストラボラ
高圧水銀灯で、スチックライツ（露光差
このようにして得られた平版印刷版材料を
であった。

このときの乾燥塗布量は1.9～2.0g/m²
ラーで露布し、70℃で20分間乾燥した。
185.3nmに溶解した感光射線組成物をネグ
をエタレシクリコ-ルロキソニル

特開平3-192173 (10)

第1.1図～第1.4図に示すように、これら
の紫外吸収スペクトルは、加熱によりカルボ
キシル基が生成していることを示している。

第1表

感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤

陽極酸化されたアラビキソニルニウA板
に、下記第2表に示す高分子化合物14.0g、
トリフェニルホスフィンオキシド0.13g、
ニスルホネート0.7g及びベリル0.13g

実施例5～7

完全にクリアーとなる時間を示した。

第2表

感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤
感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤	感光射線発生剤

第2表から本発明の感光射線組成物を用い
るネグ型PS版は、従来のネグ型PS版に比
較して、80～110倍高感度であることが
判る。
また、これら実施例5～7の印刷版を枚葉
オフセット印刷機にかけて印刷したところ、
良好な印刷物を得ることができた。
また、実施例8のPS版について照射後の
時間経過による感度変化を調べた。その結果
は照射後5分経過してから加熱、現像した場
合と、1日経過してから加熱現像した場合と
での感度変化には、全く変化がなかった。

ンがきれいに解像できた。

実施例 9

実施例 5～7 と全く同様にして下記の感放射線組成物から平版印刷材料を得た。

高分子化合物 G	2.4 g
ポリビニルフェノール	9.8 g
(丸善石油化学製, マルカリンカー M)	
トリフェニルスルホニウム	
トリフルオロメチルスルホネート	0.35 g
ベリレン	0.08 g
ジエチレングリコールジメチルエーテル	87.8 g

現像液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38 % 水溶液 (東京応化製, NMD-3) を用い、ステップダブレットが 5 段クリアーとなる時間は 30 秒であった。また、この印刷版は枚葉オフセット印刷機にかけ印刷したところ、良好な印刷物を得ることができた。

実施例 10, 11

陽極酸化されたプラチナ研摩アルミニウム板

*ステップダブレットの 5 段目がベタとなる時間

前述したように市販のネガ型 PS 版 (富士写真フィルム製 FNS) の適正照射時間が 90 秒であるから、本実施例の樹脂組成物は高感度であることが判かる。

< 発明の効果 >

以上実施例とともに詳しく述べたように本発明によれば高感度を有すると共に現像時の現像許容性が広く且つ経時安定性に優れた感光性樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いた良好なパターンを形成するパターン形成する方法を提供することができる。またこの感光性樹脂組成物は例えば平版印刷版、多色印刷の校正版、カラービデオカメラあるいは液晶カラー TV 等に用いるカラーフィルター、IC 回路及びホトマスク等の製造に好適である。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図はメトキシメチルメタクリル酸の赤外線吸収スペクトル、第 2 図は高分子化合物 A の赤外線吸収スペクトル、第 3 図はローメトキシエチ

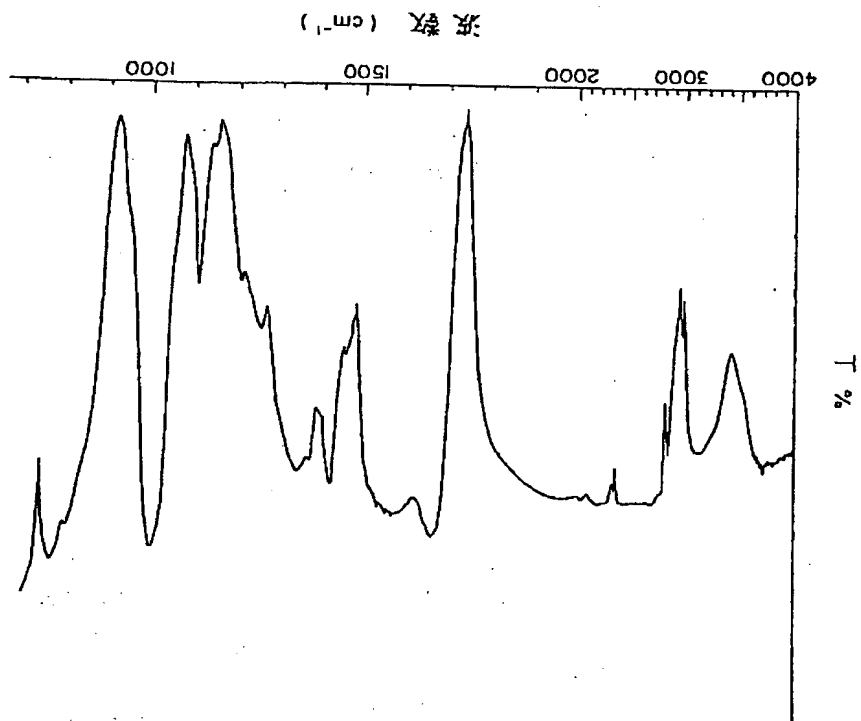
に第 3 表に示す組成の感放射線樹脂組成物をホエーラーで塗布し、70℃で 20 分間乾燥した。乾燥塗布量は約 2.0 g/m² であった。この版材料を高圧水銀灯でステップダブレット及びネガ画像を密着して照射し、次いで 105℃で 10 分間加熱後、第 3 表に示す現像液で現像したところ、きれいなネガ画像が得られた。

第 3 表

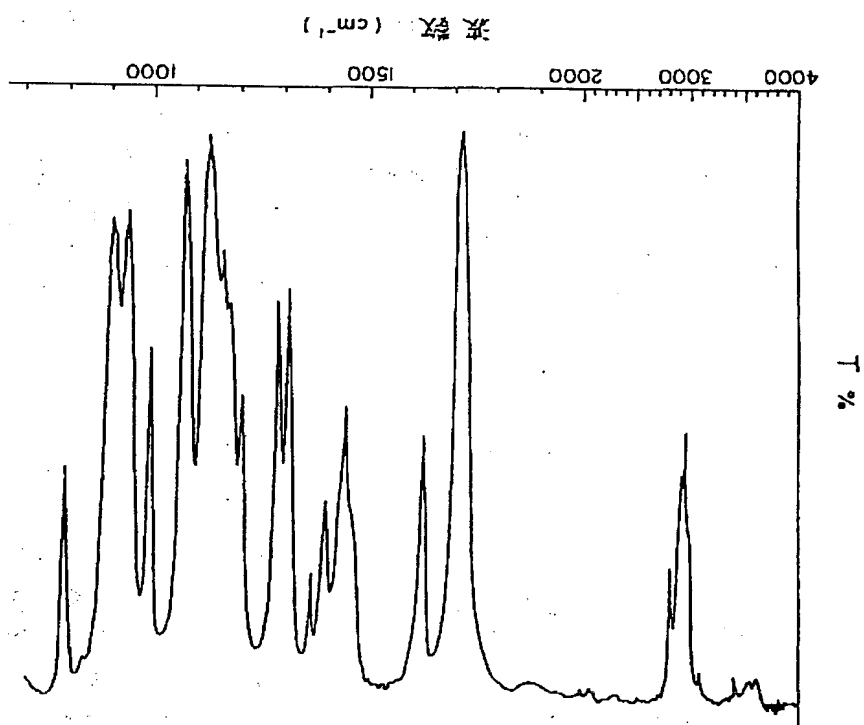
	感放射線樹脂組成物	現像液	適正照射時間**
実施例 10	高分子化合物 A 7.0g オニウム塩* 0.35g ベリレン 0.08g ジエチレングリコールジメチルエーテル 82.65g	トルエン (25℃, 120秒)	0.6秒
実施例 11	高分子化合物 B 7.0g オニウム塩* 1.05g ベリレン 0.18g ジエチレングリコールジメチルエーテル 81.78g	シクロロ エタン (25℃, 80秒)	2.5秒

*トリフェニルスルホニウムトリフルオロメチルスルホネート

ルメタクリル酸の赤外線吸収スペクトル、第 4 図は高分子化合物 B の赤外線吸収スペクトル、第 5 図はベンジルオキシメチルメタクリル酸の赤外線吸収スペクトル、第 6 図は高分子化合物 C の赤外線吸収スペクトル、第 7 図は高分子化合物 D の赤外線吸収スペクトル、第 8 図は高分子化合物 E の赤外線吸収スペクトル、第 9 図は高分子化合物 F の赤外線吸収スペクトル、第 10 図は高分子化合物 G の赤外線吸収スペクトル、第 11 図(a), 第 12 図(a), 第 13 図(a)及び第 14 図(a)は実施例 1, 2, 3 及び 4 における放射線照射後の樹脂膜の赤外線吸収スペクトル、第 11 図(b), 第 12 図(b), 第 13 図(b)及び第 14 図(b)は同じく実施例 1, 2, 3 及び 4 における放射線照射、加熱後の樹脂膜の赤外線吸収スペクトル、第 15 図は実施例 8 で得られた樹脂の特性曲線を示すグラフである。



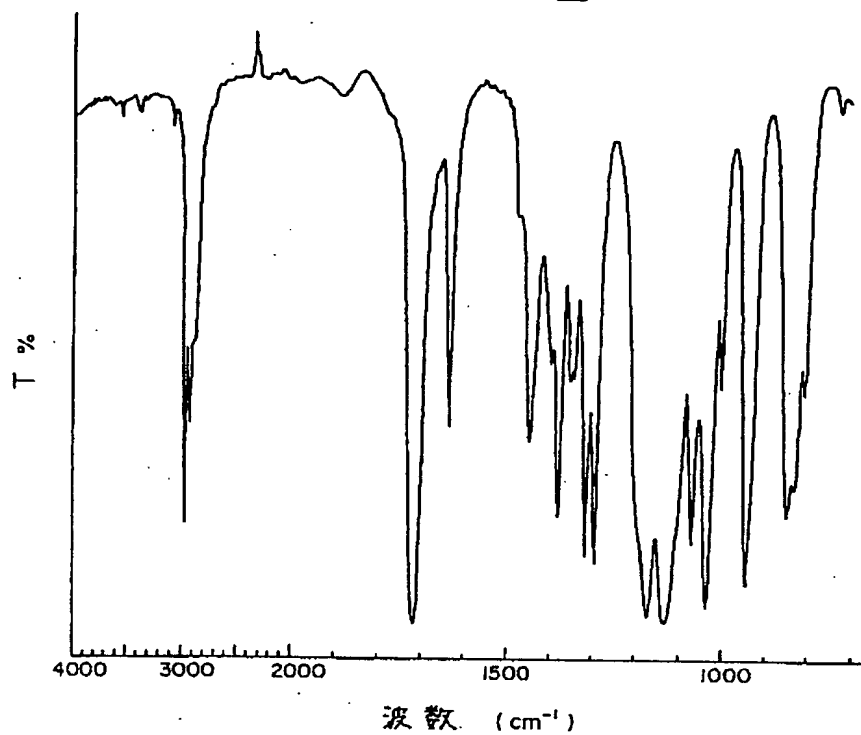
第 2 図



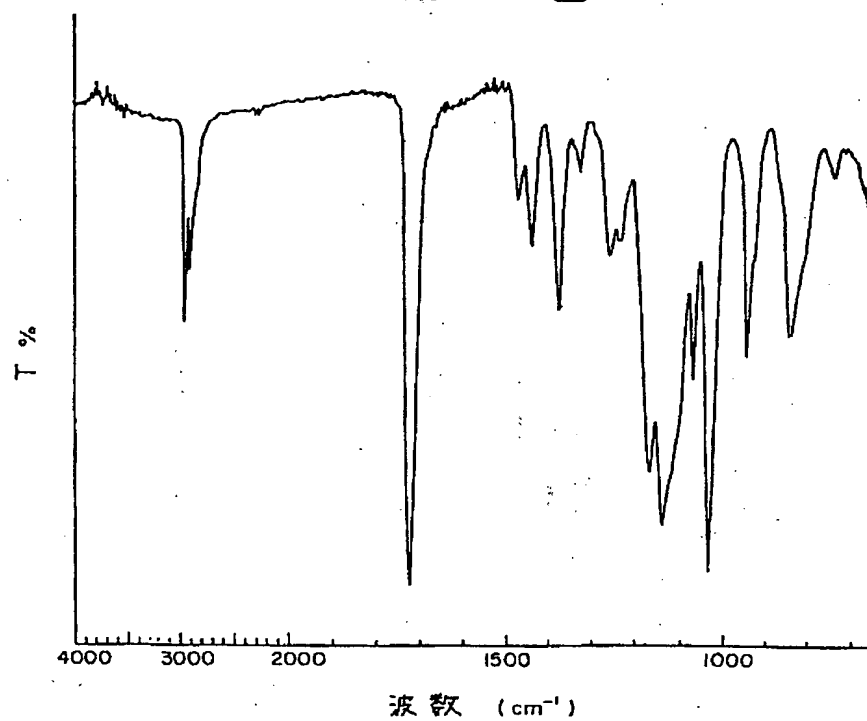
第 1 図

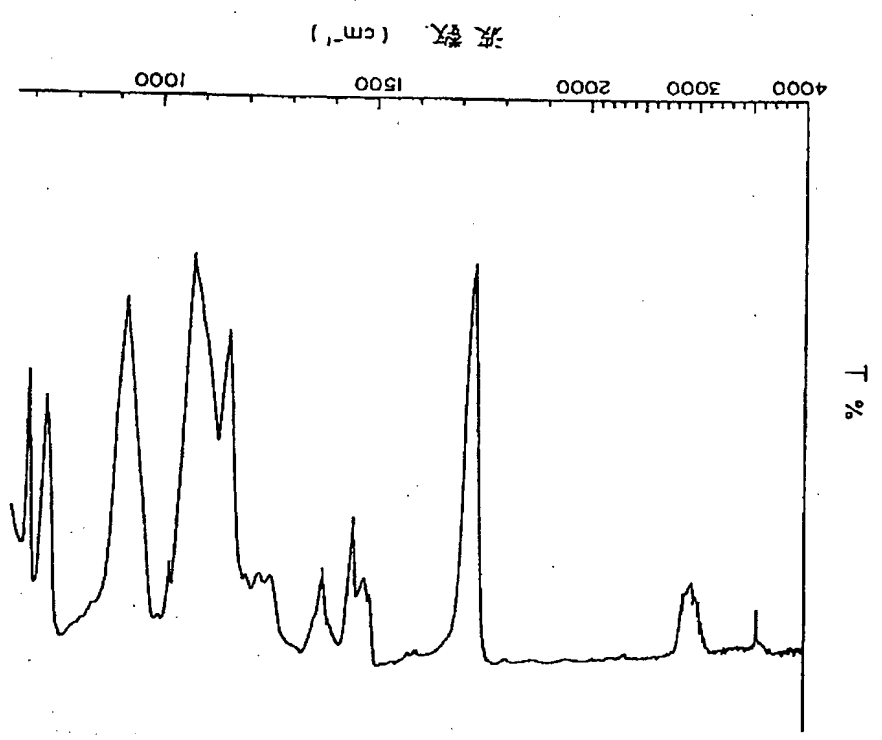
特開平3-192173(12)

第 3 図

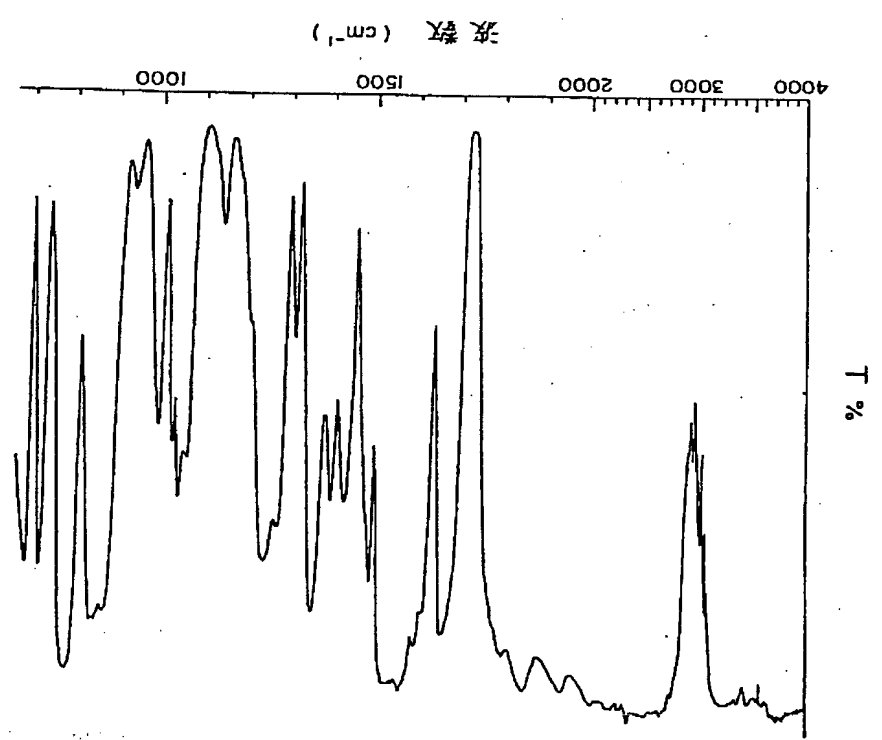


第 4 図





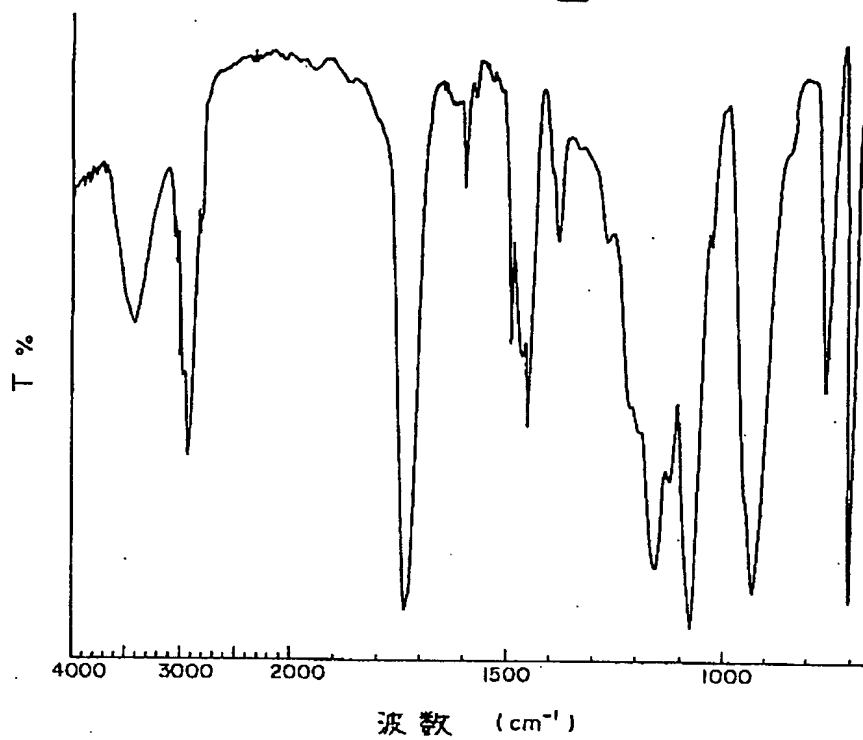
第 6 図



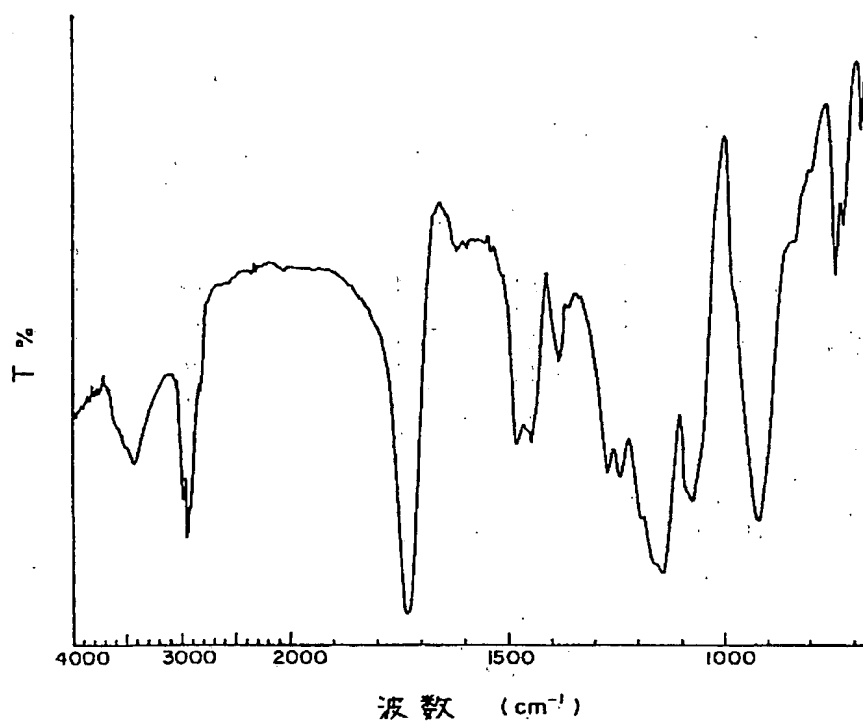
第 5 図

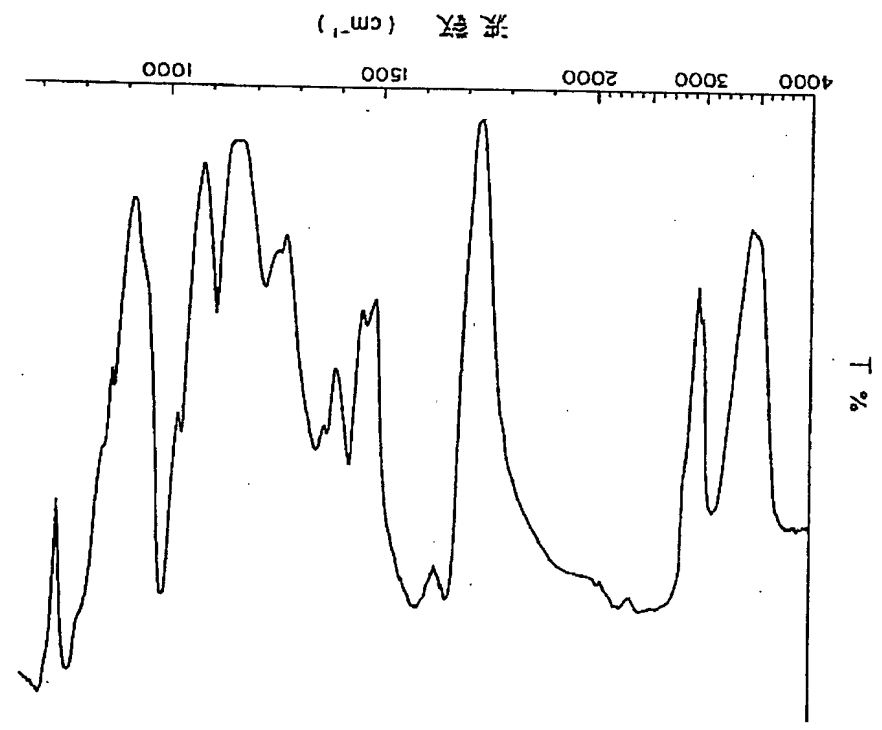
特開平3-192173(14)

第 7 図

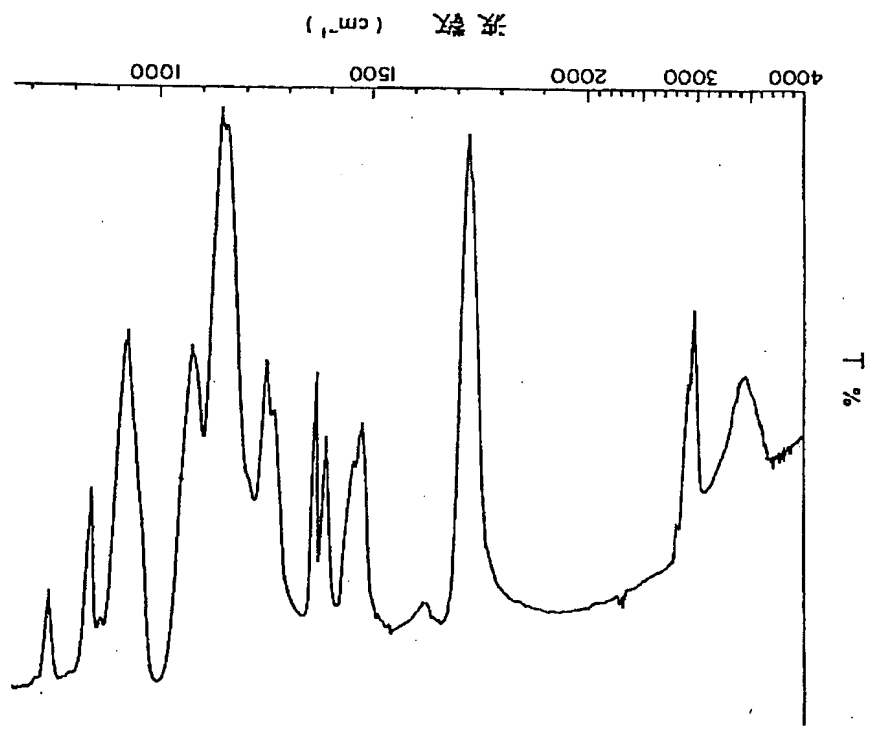


第 8 図





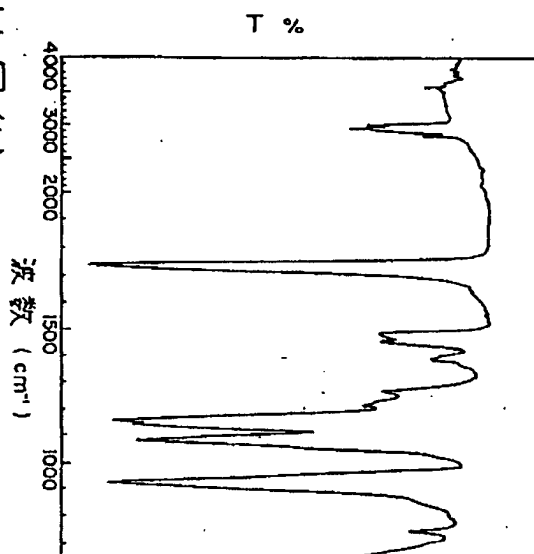
第 10 図



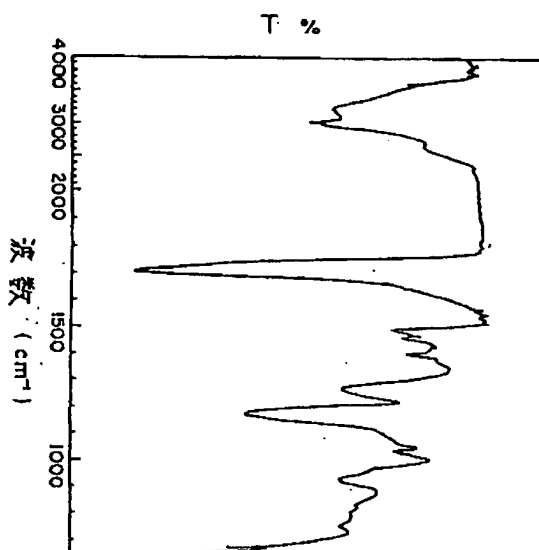
第 9 図

特開平3-192173(16)

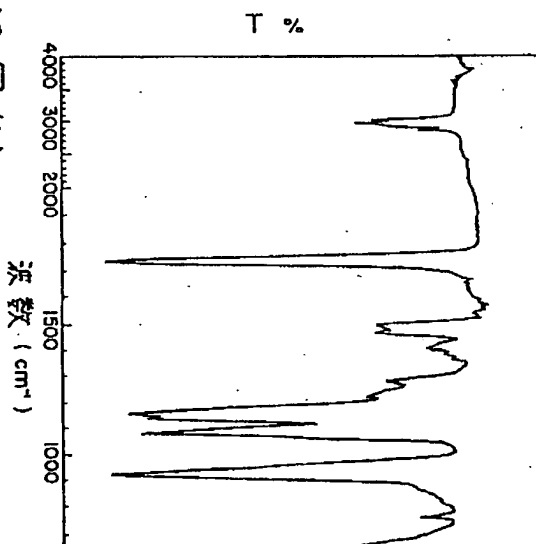
第11図(a)



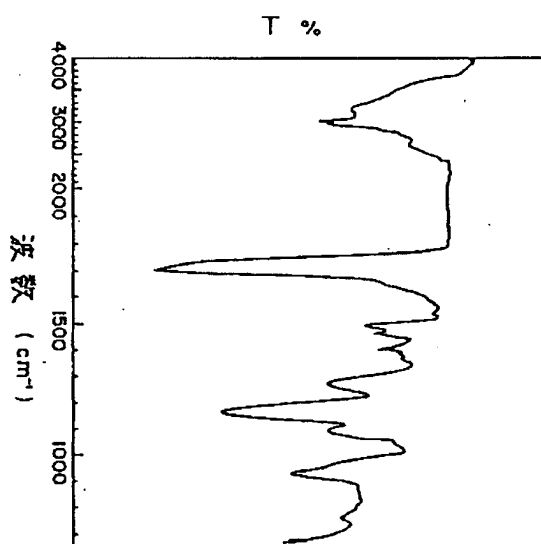
第11図(b)



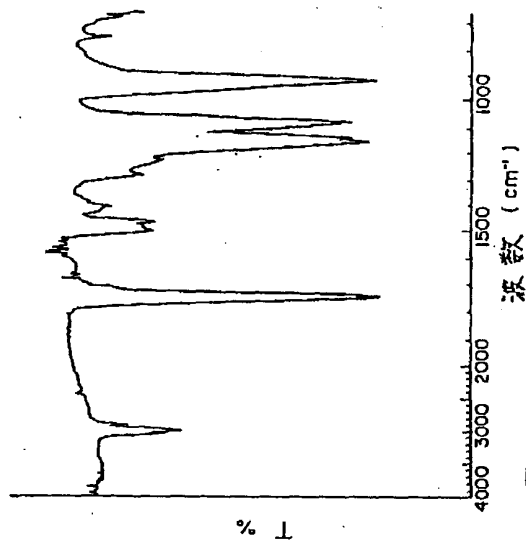
第12図(a)



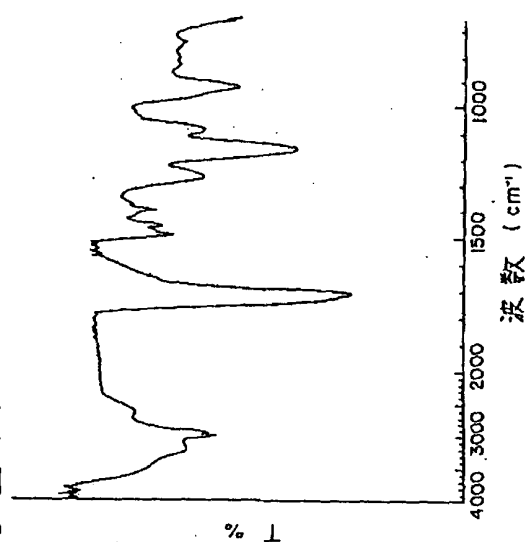
第12図(b)



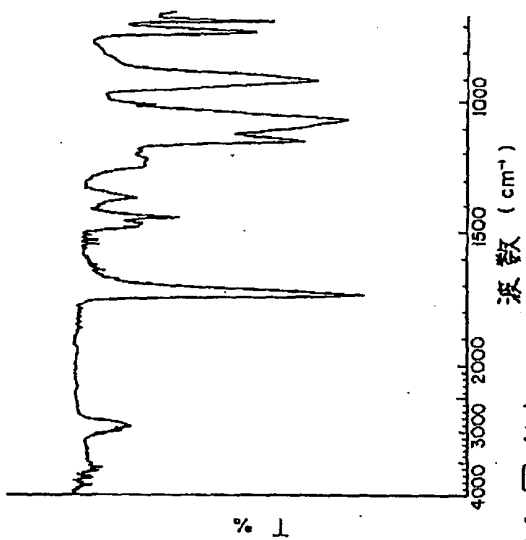
第13図(a)



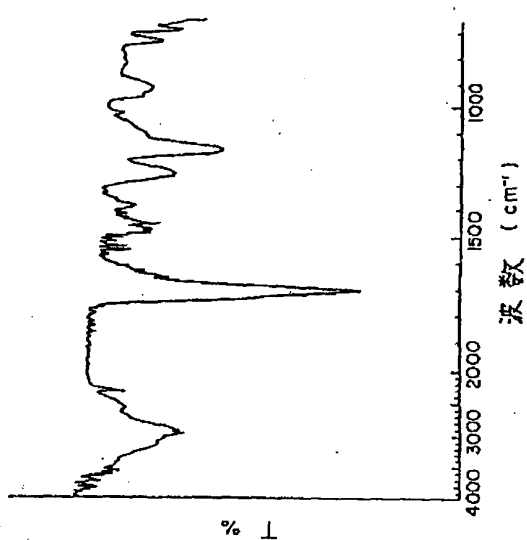
第13図(b)



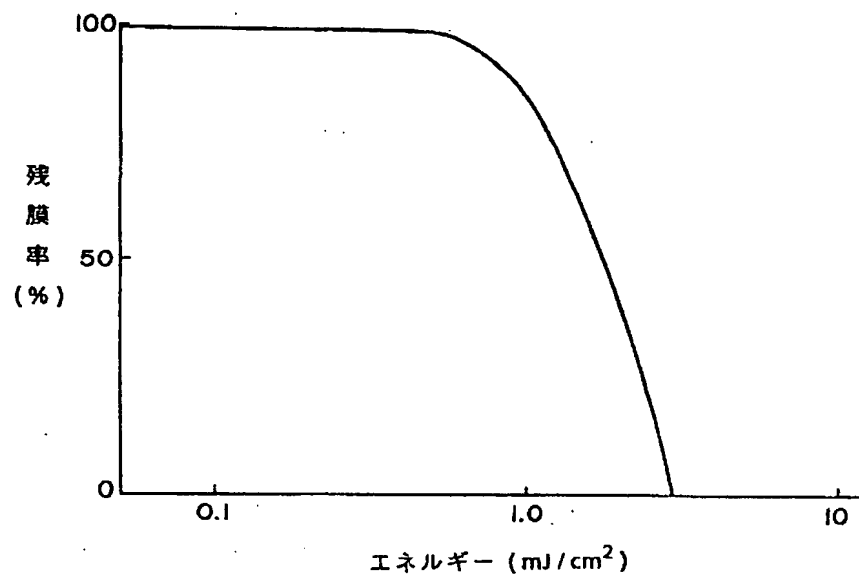
第14図(a)



第14図(b)



第 15 図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

C 09 D 5/00
G 03 F 7/004
7/039

識別記号

PNW
5 1 5

庁内整理番号

6904-4 J
7124-2H
7124-2H

